

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

Water-soluble copper complex disazo compounds containg a chloro triazinylamino group and a group of the vinylsulfone series as fiber-reactive groups and their dyestuffs

Patent number: DE3202120
Publication date: 1983-07-28
Inventor: FASS RUDOLF (DE); HOYER ERNST DR (DE); MEININGER FRITZ DR (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- **international:** C09B62/012; C09B62/095; C09B62/503; C09B45/28; D06P1/382; D06P1/39; D06P1/10
- **european:** C09B62/44C4K9
Application number: DE19823202120 19820123
Priority number(s): DE19823202120 19820123

Also published as:

- EP0084849 (A2)
- US4939243 (A1)
- JP58129063 (A)
- EP0084849 (A3)
- AR242237 (A1)

[more >>](#)

Abstract not available for DE3202120

Abstract of corresponding document: **US4939243**

Water-soluble copper complex disazo compounds with fiber-reactive dyestuff properties of the general formula +TR in which m and n are the number zero or 1; the group -SO₂Y is bonded in the 5-position to the benzene nucleus if n is zero, or in the 4-position if n is zero or 1; the free azo can be bonded to the 6'- or 7'-position of the central naphthalene nucleus; if m is 1, this sulfo is bonded in the 5'-position if the azo is in the 6'-position, and is bonded in the 6'-position if the azo is in the 7'-position; X is chlorine, bromine, in which R1 represents optionally substituted alkyl with 1 to 4 carbon atoms, optionally substituted aryl or hydrogen, R2 is optionally substituted alkyl with 1 to 4 carbon atoms or optionally substituted aryl, R3 is hydrogen or optionally substituted alkyl with 1 to 4 carbon atoms and R4 is hydrogen, cycloalkyl which is optionally substituted by 1 to 3 methyl, optionally substituted alkyl with 1 to 4 carbon atoms or optionally substituted aryl, or R3 and R4, as alkylene radicals with 1 to 4 carbon atoms together with the nitrogen atom and optionally an oxygen, sulfur or nitrogen atom as a further hetero-atom, form a heterocyclic six-membered radical; Y is vinyl or of the formula -CH₂-CH₂-R in which R is a radical which can be eliminated under alkaline conditions; and M is hydrogen or the equivalent of a metal.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**Best Available Copy**

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ ⑯ Offenlegungsschrift
⑯ ⑯ DE 3202120 A1

⑯ Int. Cl. 3:
⑯ C 09 B 62/012

⑯ C 09 B 62/095
⑯ C 09 B 62/503
⑯ C 09 B 45/28
⑯ D 06 P 1/382
⑯ D 06 P 1/39
⑯ D 06 P 1/10

⑯ Aktenzeichen: P 32 02 120.8
⑯ Anmeldetag: 23. 1. 82
⑯ Offenlegungstag: 28. 7. 83

DE 3202120 A1

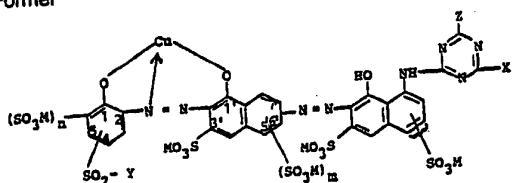
⑯ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:
Meininger, Fritz, Dr.; Hoyer, Ernst, Dr., 6230
Frankfurt, DE; Fass, Rudolf, 6233 Kelkheim, DE

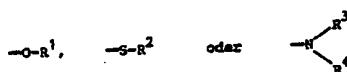
Behördeneigentum

⑯ »Wasserlösliche Kupferkomplex-Disazoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe«

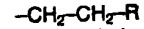
Wasserlösliche Kupferkomplex-Disazoverbindungen mit faserreaktiven Farbstoffeigenschaften der allgemeinen Formel



In welcher bedeuten: m und n ist jedes die Zahl Null oder 1; die Gruppe $-SO_2-Y$ steht in 5-Stellung an den Benzolkern gebunden, wenn n gleich Null ist, oder in 4-Stellung, wenn n gleich Null oder 1 ist, die freistehende Azogruppe kann an den mittelständigen Naphthalinkern in 6'- oder 7'-Stellung gebunden sein; sofern m gleich 1 ist, ist diese Sulfogruppe in 5'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 6'-Stellung steht, und ist in 6'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 7'-Stellung steht; X ist Chlor oder Brom oder eine Gruppe der Formel



in welchen R^1 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen oder gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Wasserstoff steht, R^2 gegebenenfalls substituiertes Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen oder gegebenenfalls substituiertes Aryl ist, R^3 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, R^4 Wasserstoff oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen oder gegebenenfalls substituiertes Aryl ist, oder R^3 und R^4 bilden als Alkylreste von 1 bis 4 C-Atomen zusammen mit dem Stickstoffatom und gegebenenfalls einem Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom als weiterem Heteroatom einen heterocyclischen sechsgliedrigen Rest; Y ist Vinyl oder eine Gruppe der Formel

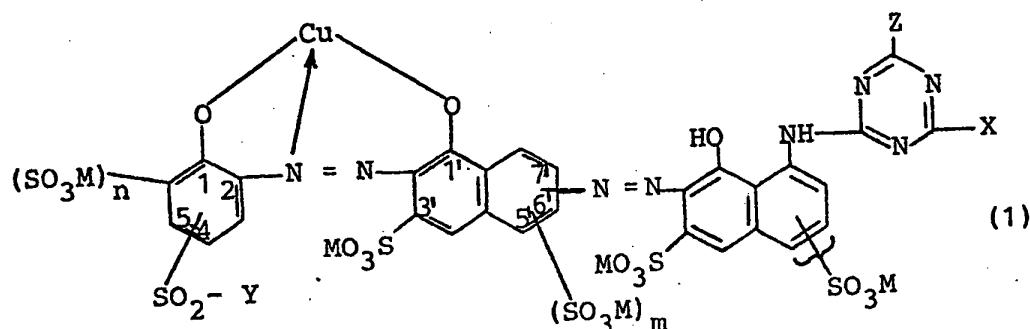


in welcher R ein alkalisch eliminierbarer Rest ist; Z ist Chlor oder Brom; M ist Wasserstoff oder das Äquivalent eines Metalls.

(32 02 120)

Patentansprüche:

1. Wasserlösliche Kupferkomplex-Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1)



in welcher bedeuten:

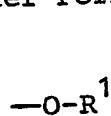
5 m ist die Zahl Null oder 1 (wobei im Falle m = 0 diese Gruppe Wasserstoff ist);

10 n ist die Zahl Null oder 1 (wobei im Falle n = 0 diese Gruppe Wasserstoff ist);

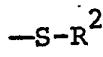
15 die Gruppe $-\text{SO}_2-\text{Y}$ steht in 5-Stellung an den Benzolkern gebunden, wenn n gleich Null ist, oder steht in 4-Stellung an den Benzolkern gebunden, wenn n gleich Null oder 1 ist;

20 die freistehende Azogruppe kann an den mittelständigen Naphthalinkern in 6'- oder 7'-Stellung gebunden sein; sofern m gleich 1 ist, ist diese Sulfogruppe in 5'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 6'-Stellung steht, und ist in 6'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 7'-Stellung steht;

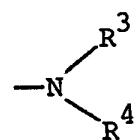
 X ist ein Chloratom oder ein Bromatom oder eine Gruppe der Formel (2a), (2b) oder (2c)



(2a)



(2b)



(2c)

in welchen
R¹ eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von

- 47 - 2

1 - 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest bedeutet oder für ein Wasserstoffatom steht,

5 R^2 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 - 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, oder für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest steht,

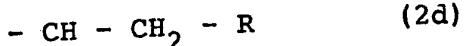
10 R^3 ein Wasserstoffatom ist oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, und

15 R^4 ein Wasserstoffatom ist oder für eine Cycloalkylgruppe, die durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiert sein kann, steht oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, oder ein gegebenenfalls substituierter Arylrest ist,

wobei R^3 und R^4 zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, oder

20 R^3 und R^4 bilden als Alkylenreste von 1 bis 4 C-Atomen zusammen mit dem Stickstoffatom und gegebenenfalls einem Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom als weiterem Heteroatom einen heterocyclischen 6-gliedrigen Rest;

25 γ ist die Vinylgruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (2d)



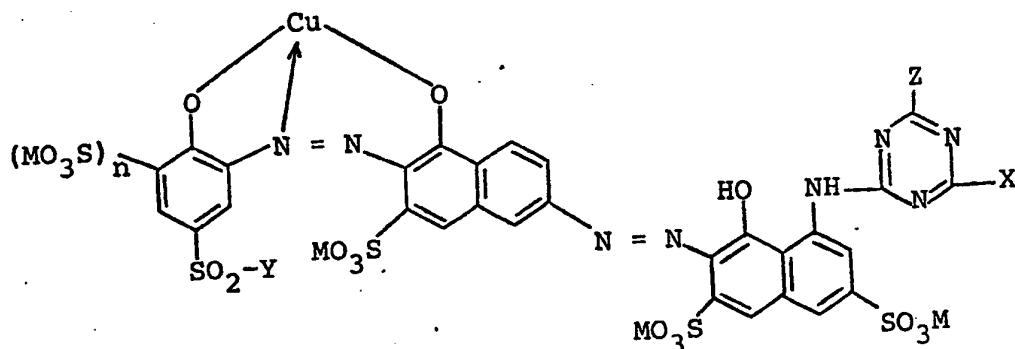
in welcher

30 R einen alkalisch eliminierbaren, anorganischen oder organischen Rest bedeutet;

35 Z ist ein Chlor- oder Bromatom (wobei Z und X gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können);

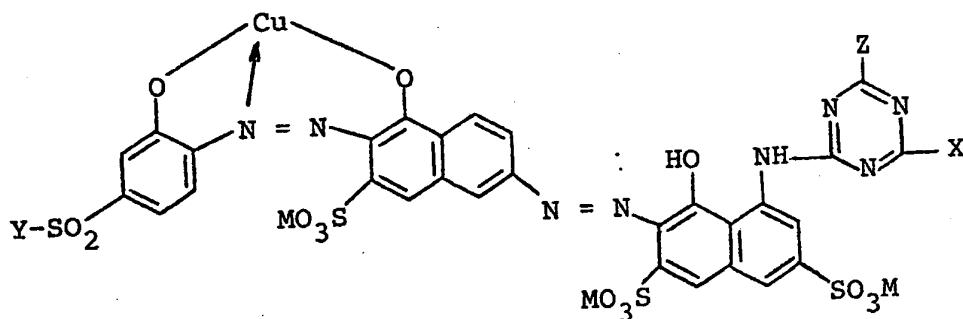
M ist ein Wasserstoffatom oder das Äquivalent eines Metalls.

2. Kupferkomplex-Disazoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



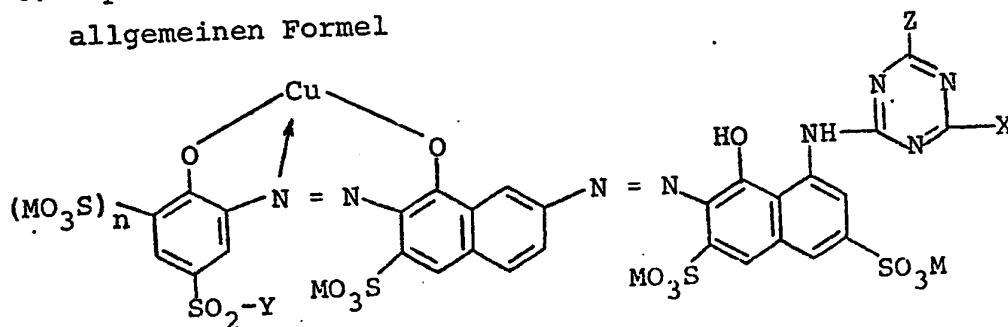
in welcher n , M , X , Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

3. Kupferkomplex-Disazoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



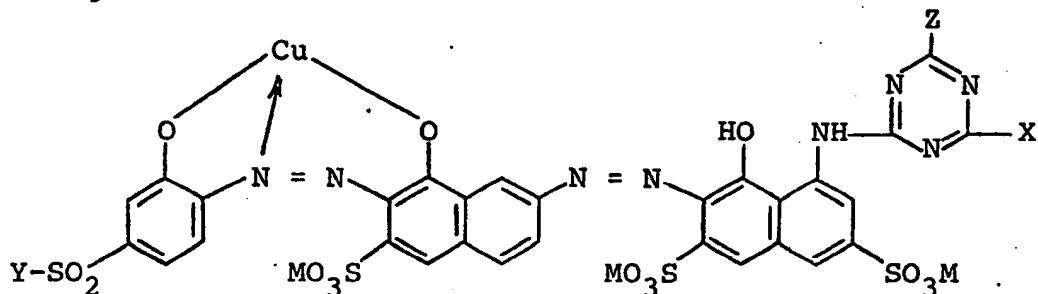
in welcher M , X , Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

4. Kupferkomplex-Disazoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



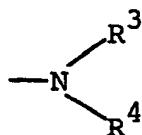
in welcher n, M, X, Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

5. Kupferkomplex-Disazoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



in welcher M, X, Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

10 6. Kupferkomplex-Disazoverbindungen nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß X eine Gruppe der allgemeinen Formel



ist, in welcher R³ und R⁴ zueinander gleiche oder von-
15 einander verschiedene Bedeutungen besitzen und R³ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Acetylarnino, Hydroxy, Sulfato, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfato-
20 äthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Sulfo, Carboxy, Phenyl, Naphthyl, durch Sulfo, Carboxy, β -Sulfato-äthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes Phenyl und durch Sulfo, Carboxy, β -Sulfatoäthyl-
25 sulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes Naphthyl substituiert sein kann, und R⁴ für ein Wasser-

- 44 -
5.

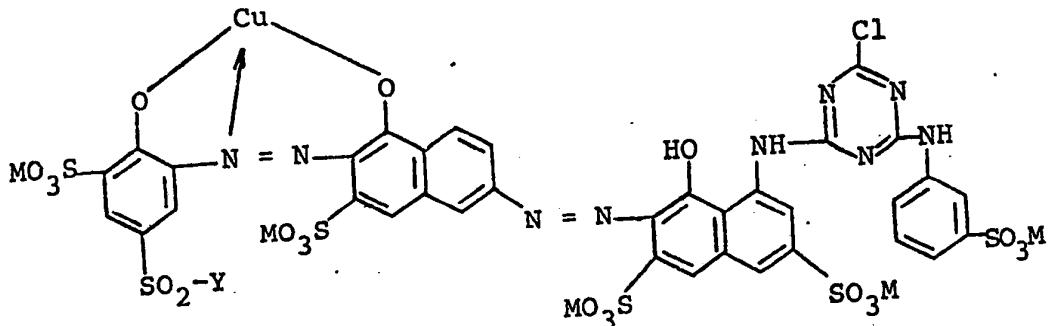
stoffatom oder eine Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppe steht, die durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiert sein können, oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Acetylamino, Hydroxy, Sulfato, β -Sulfato-äthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Sulfo, Carboxy, Phenyl, Naphthyl, durch Sulfo, Carboxy, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes Phenyl und durch Sulfo, Carboxy, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes Naphthyl substituiert sein kann, oder ein Phenylrest oder Naphthylrest ist, die durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, Sulfo, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxy, Chlor, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkanoylamino von 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und Carbalkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest substituiert sein können, oder in welcher R^3 und R^4 zusammen mit dem Stickstoffatom den Morphin-, Thiomorpholin-, Piperazin- oder Piperidinrest bilden.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß X gleich Chlor ist.

30 8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Y für die β -Sulfatoäthyl- oder die Vinylgruppe steht.

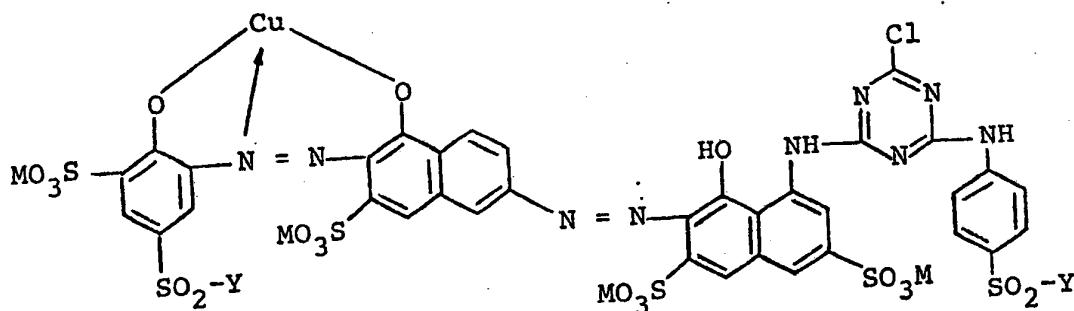
9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß n die Zahl 1 bedeutet.

10. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



in welcher Y für die β -Sulfatoäthyl- oder die Vinylgruppe steht und M die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt.

11. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel

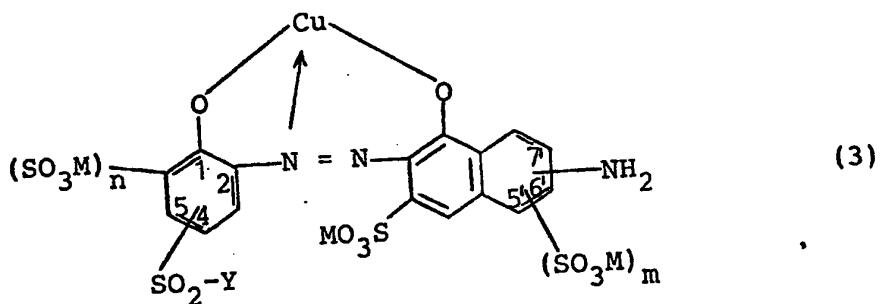


in welcher Y für die β -Sulfatoäthyl- oder die Vinylgruppe steht und M die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt.

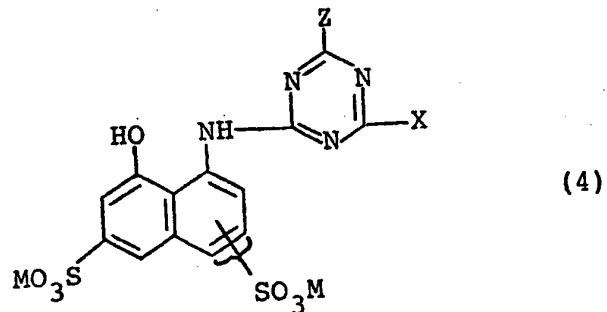
12. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß M für Natrium oder Kalium steht.

13. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten und definierten Kupferkomplex-Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1), dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Kupferkomplex-Monoazoverbindung der allgemeinen Formel (3)

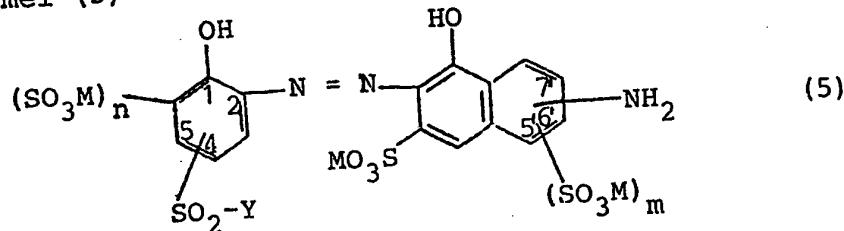


5 (in welcher m , n , Y und M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und die freistehende Aminogruppe in 6'- oder 7'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wobei im Falle, daß m gleich 1 ist, diese Sulfogruppe 10 die Aminogruppe in 6'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wenn die Aminogruppe in 7'-Stellung steht, und die Sulfo-gruppe in 6'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wenn die Aminogruppe in 7'-Stellung steht) diazotiert und mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (4)



15 (in welcher M , X und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen) kuppelt oder daß man

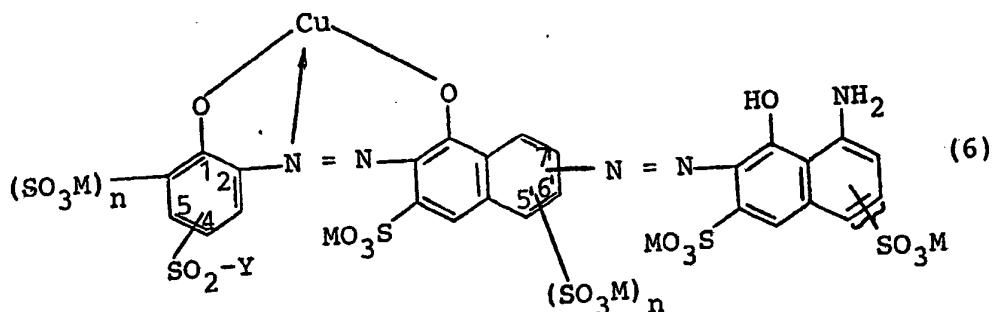
b) eine α,α' -Dihydroxy-Azoverbindung der allgemeinen Formel (5)



5

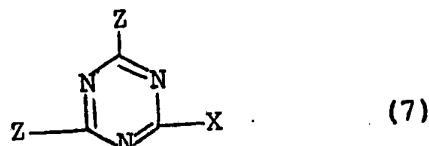
(in welcher M, Y, m und n die für Formel (1) bzw. Formel (3) angegebenen Bedeutungen haben) diazotiert und mit einer Verbindung der obengenannten und definierten allgemeinen Formel (4) kuppelt und diese metallfreie Disazoverbindung sodann mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt oder daß man

c) eine Disazoverbindung der allgemeinen Formel (6)



10

(in welcher M, Y, m und n die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben) mit einer Dihalogeno-s-triazin-Verbindung der allgemeinen Formel (7)

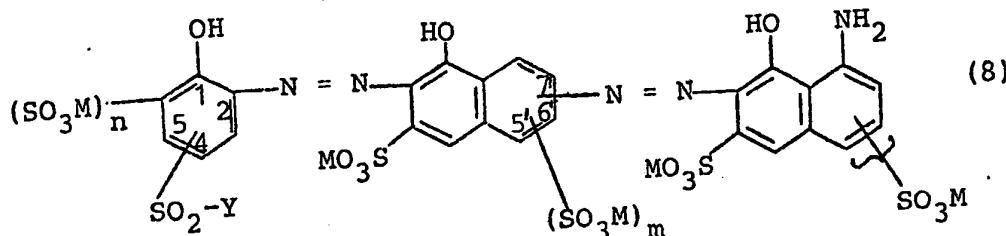


15

(in welcher X eine Gruppe der in Anspruch 1 genannten und definierten Formel (2a), (2b) oder (2c) ist und beide Z die gleiche, in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen) oder mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid umgesetzt oder daß man

20

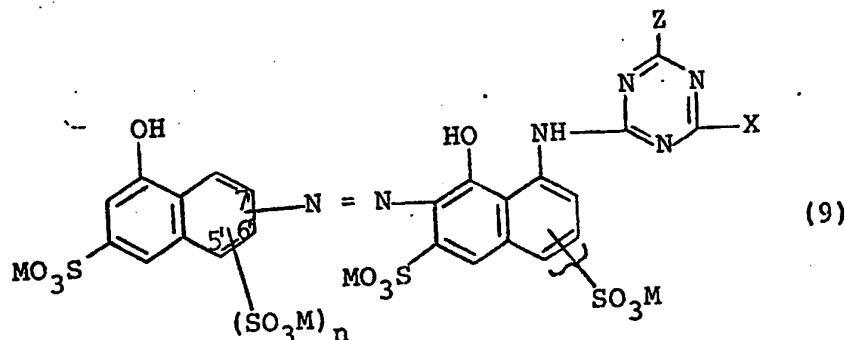
d) eine metallfreie Disazoverbindung der allgemeinen Formel (8)



5

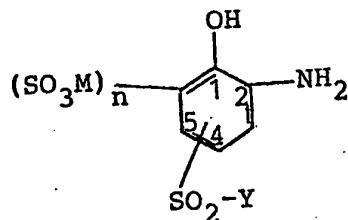
(in welcher M, Y, m und n die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben) mit einer Dihalogeno-s-triazinverbindung der oben genannten und definierten allgemeinen Formel (7) oder mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid umsetzt und sodann mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt oder daß man

e) eine Azoverbindung der allgemeinen Formel (9)



10

(in welcher M, m, X und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben) mit der Diazoniumverbindung eines Aminophenols der allgemeinen Formel (10)

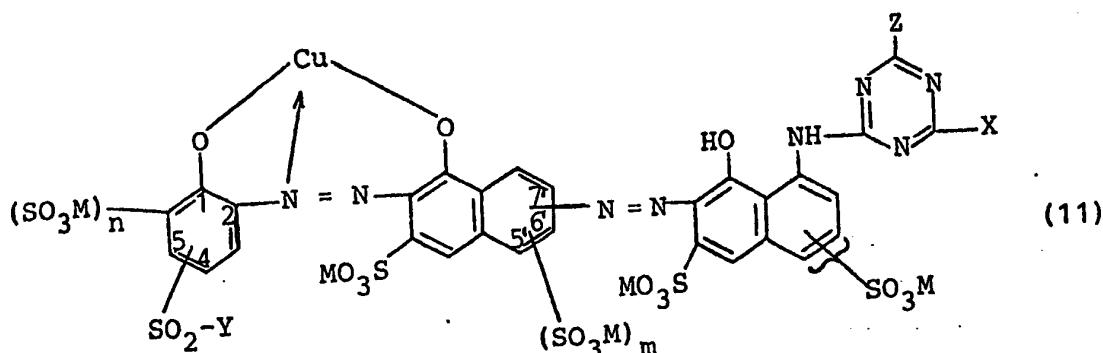


15

(in welcher Y und n die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und die Gruppe -SO2-Y sich in 4- oder 5-Stellung befindet, falls n gleich Null ist, und sich in 4-Stellung befindet, falls n gleich 1 ist) kuppelt und die Disazoverbindung mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt, oder daß man

20

f) eine Kupferkomplex-Disazoverbindung der allgemeinen Formel (11)



(in welcher M, m, n, Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und X für ein Chloratom oder ein Bromatom steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (12)

5

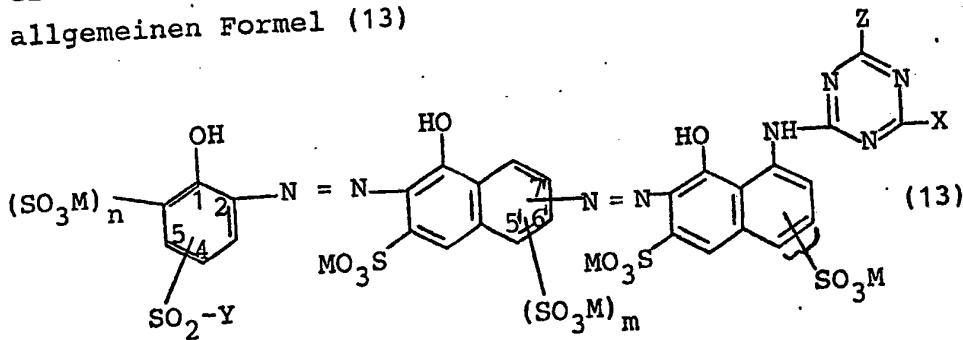
H - X (12)

(in welcher X eine Gruppe der in Anspruch 1 genannten und definierten Formel (2a), (2b) oder (2c) ist)

10

umsetzt oder daß man

g) eine metallfreie o,o'-Dihydroxy-Disazoverbindung der allgemeinen Formel (13)



15 (in welcher M, m, n, Y, X und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben) mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt.

14. Verwendung der in Anspruch 1 genannten und definierten 20 oder der nach einem der Verfahren von Anspruch 13 hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien.

15. Verfahren zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamid-
gruppenhaltigem Material, bei welchem man einen Farb-
stoff auf das Material aufbringt oder in das Material
einbringt und ihn, gegebenenfalls in der Wärme und/oder
5 in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, fixiert,
dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbstoff eine Ver-
bindung der in Anspruch 1 genannten und definierten
allgemeinen Formel (1) einsetzt.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 82/F 007

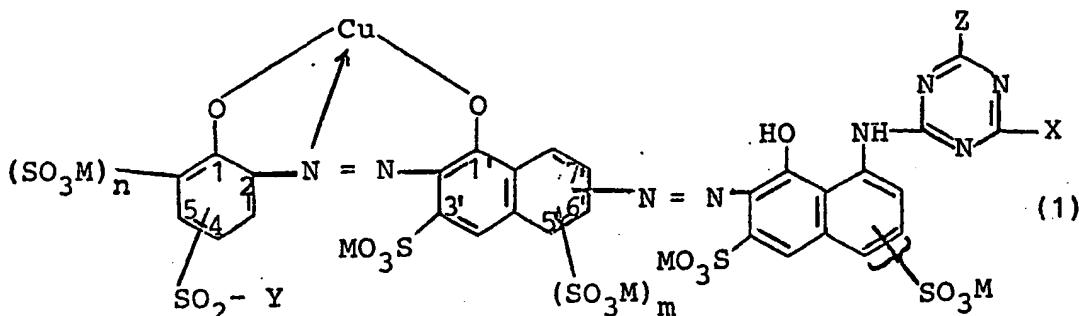
Dr. ST/sch

Wasserlösliche Kupferkomplex-Disazoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Kupferkomplex-Disazofarbstoffe.

Aus der europäischen Offenlegungsschrift 0 040 806 sind 5 faserreaktive Kupferkomplex-Disazoverbindungen mit einer β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe und einer Sulfophenylamino-fluortriazinylamino-Gruppe bekannt.

Es wurden nunmehr neue, wertvolle und vorteilhafte wasserlösliche Kupferkomplex-Disazoverbindungen gefunden, die 10 die allgemeine Formel (1)



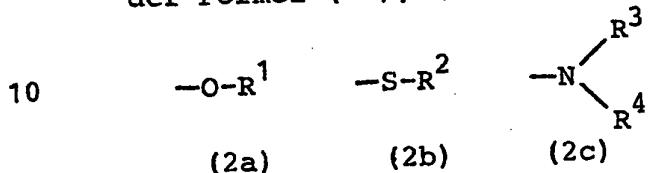
besitzen. In dieser bedeuten:

m ist die Zahl Null oder 1 (wobei im Falle m = 0 diese Gruppe Wasserstoff ist);
 15 n ist die Zahl Null oder 1 (wobei im Falle n = 0 diese Gruppe Wasserstoff ist);
 die Gruppe $-SO_2-Y$ steht in 5-Stellung an den Benzolkern gebunden, wenn n gleich 0 ist, oder steht in 4-Stellung an den Benzolkern gebunden, wenn n gleich Null oder 1 ist;
 20

- 2 / 13

die freistehende Azogruppe kann an den mittelständigen Naphthalinkern in 6'- oder 7'-Stellung gebunden sein; sofern m gleich 1 ist, ist diese Sulfogruppe in 5'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 6'-Stellung steht, und ist in 6'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 7'-Stellung steht;

5 x ist ein Chloratom oder ein Bromatom oder eine Gruppe der Formel (2a), (2b) oder (2c)



in welchen

15 R^1 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 - 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest bedeutet, oder für ein Wasserstoffatom steht,

20 R^2 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 - 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, oder für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest steht,

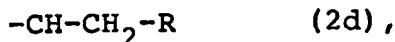
25 R^3 ein Wasserstoffatom ist oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, bevorzugt durch eine Hydroxy-, Sulfato-, Sulfo- oder Carboxygruppe oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, und

30 R^4 ein Wasserstoffatom ist oder für eine Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppe, die durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiert sein kann, steht oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, bevorzugt durch eine Hydroxy-, Sulfato-, Sulfo- oder Carboxygruppe oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, oder ein Arylrest ist, der substituiert sein kann, wobei

die Substituenten bevorzugt 1, 2 oder 3 Substituenten sind, die aus der Menge: 3 Alkylgruppen von 1 bis 4 C-Atomen, 2 Alkoxygruppen von 1 bis 4 C-Atomen, 2 Chloratomen, 3 Sulfogruppen, 1 Carboxygruppe und 1 Gruppe der nachstehend definierten Formel $-\text{SO}_2-\text{Y}$ ausgewählt sind,

wobei R^3 und R^4 zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, oder R^3 und R^4 bilden zusammen mit dem Stickstoffatom und gegebenenfalls einem Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom als weiterem Heteroatom einen heterocyclischen 6-gliedrigen Rest, wie beispielsweise den Morpholin-, den Thiomorpholin-, den Piperazin- oder den Piperidin-Rest; *) als Alkylenreste von 1 bis 4 C-Atomen

15 y ist die Vinylgruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (2d)



in welcher

20 R einen alkalisch eliminierbaren, anorganischen oder organischen Rest bedeutet;

z ist ein Chlor- oder Bromatom (wobei Z und X gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können);

25 M ist ein Wasserstoffatom oder das Äquivalent eines Metalls, vorzugsweise ^{eines} ein- oder zweiwertigen Metalls, wie Alkali- oder Erdalkalimetalls, insbesondere des Natriums, Kaliums oder Calciums.

30 Alkylgruppen von 1 bis 4 C-Atomen sind bevorzugt die Methyl- und Äthylgruppe; Alkoxygruppen von 1 bis 4 C-Atomen sind bevorzugt die Methoxy- und Äthoxygruppen. Substituierte Alkylgruppen sind beispielsweise Alkylgruppen von 1 bis 4 C-Atomen, die durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Acetylamino, Hydroxy, Sulfato,

35

β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Sulfo, Carboxy, Naphthyl, durch Sulfo, Carboxy, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes Phenyl und durch Sulfo, Carboxy, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes Naphthyl substituiert sind.

10 Arylreste sind vorzugsweise die Phenyl- und Naphthylreste; diese können beispielsweise durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, Sulfo, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxy, Chlor, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkanoyl-amino von 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und Carbalkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest substituiert sein.

Die alkalisch eliminierbare Gruppe R ist vorzugsweise ein Chloratom, die Acetoxygruppe, die Phosphatogruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-OPO_3^M 2$ mit M der obengenannten Bedeutung), die Thiosulfatogruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-S-SO_3^M$ mit M der obengenannten Bedeutung) und vorzugsweise die Sulfatogruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-OSO_3^M$ mit M der obengenannten Bedeutung).

Die erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen können in Form ihrer freien Säure und bevorzugt in Form ihrer Salze, insbesondere neutralen Salze, vorliegen; als Salze sind insbesondere die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze zu nennen, so beispielsweise die Natrium-, Kalium- und Calciumsalze. Die neuen Verbindungen finden bevorzugt in Form dieser Salze ihre Verwendung zum Färben (im allgemeinen Sinne und einschließlich des Bedruckens verstanden) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material.

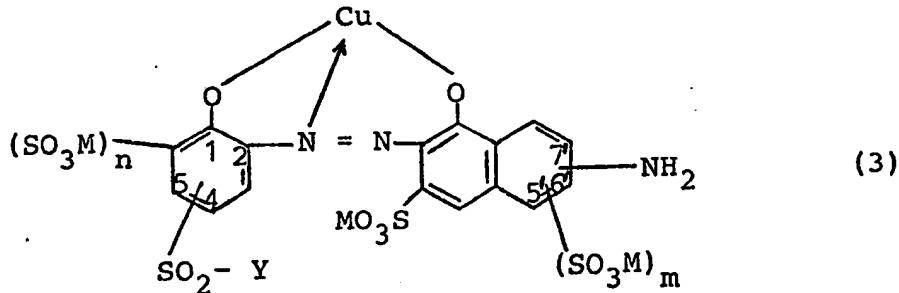
Bevorzugte Reste R¹ und R² sind beispielsweise die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, β -Hydroxyäthyl-, β -Methoxyäthyl- und β -Äthoxyäthyl-Gruppe, der Phenyl-, 4-Chlorphenyl-, 4-Methoxyphenyl- und 4-Sulfophenyl-Rest.

5

Die Aminogruppe der allgemeinen Formel (2c) ist beispielsweise die Amino-, Methylamino-, Äthylamino-, Propylamino-, Isopropylamino-, Butylamino-, β -Methoxyäthylamino-, Dimethylamino-, Diäthylamino-, N- β -Sulfoäthyl-N-methyl-amino-, β -Hydroxyäthylamino-, β -Sulfatoäthylamino-, Cyclohexylamino-, Morpholino-, Piperidino- und die Piperazino-Gruppe, vor allem jedoch Aminogruppen mit einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, wie beispielsweise die Phenylamino-, N-Methyl-N-phenyl-amino-, Toluidino-, Xylidino-, Chloranilino-, Anisidino-, Phenetidino-, Sulfoanilino-, 3-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-anilino-, 4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-anilino-, Disulfo-anilino-, Sulfomethyl-anilino-, N-Sulfomethyl-anilino-, N-Methyl-sulfoanilino-, Carboxyphenylamino-, 2-Carboxy-5-sulfo-phenylamino-, 2-Carboxy-4-sulfo-phenylamino- und die Sulfonaphthylaminogruppen, wie die 4-Sulfonaphthyl-(1)-amino-, 3,6-Disulfonaphthyl-(1)-amino- und 3,6,8-Trisulfonaphthyl-(1)-amino-Gruppe.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß man

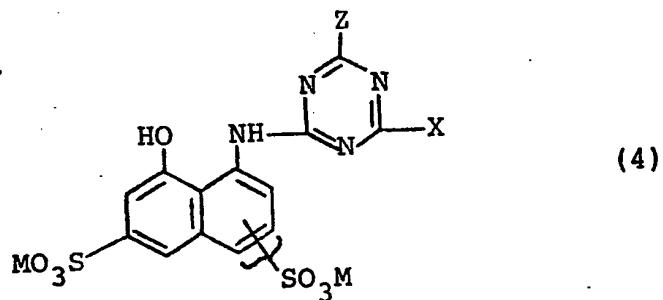
a) eine Kupferkomplex-Monoazoverbindung der allgemeinen Formel (3)



- 6- 17.

(in welcher m, n, Y und M die obengenannten Bedeutungen haben und die freistehende Aminogruppe in 6'- oder 7'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wobei im Falle, daß m gleich 1 ist, diese Sulfogruppe in 5'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wenn die Aminogruppe in 6'-Stellung steht, und die Sulfogruppe in 6'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wenn die Aminogruppe in 7'-Stellung steht) diazotiert und mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (4)

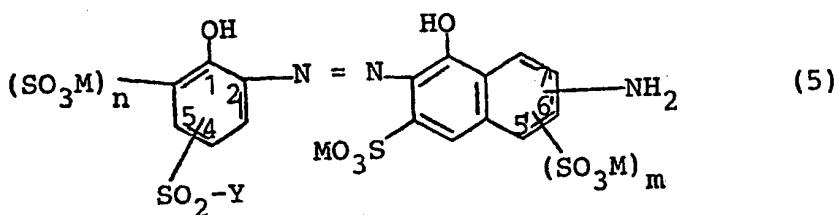
10



(in welcher M, X und Z die obengenannten Bedeutungen besitzen) kuppelt oder daß man

b) eine o,o'-Dihydroxy-Azoverbindung der allgemeinen Formel (5)

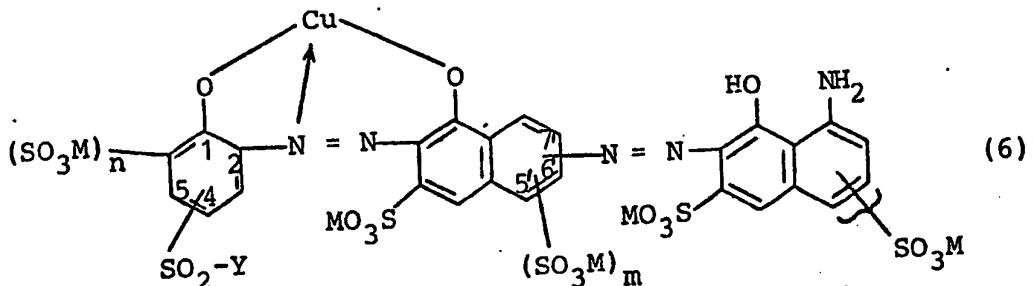
15



20

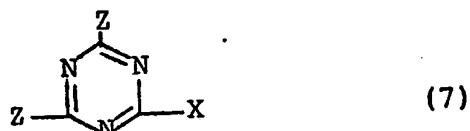
(in welcher M, Y, m und n die für Formel (1) bzw. Formel (3) angegebenen Bedeutungen haben) diazotiert und mit einer Verbindung der obengenannten und definierten allgemeinen Formel (4) kuppelt und diese metallfreie Disazoverbindung sodann mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt oder daß man

c) eine Disazoverbindung der allgemeinen Formel (6)



(in welcher M, Y, m und n die obengenannten Bedeutungen haben) mit einer Dihalogeno-s-triazin-Verbindung der allgemeinen Formel (7)

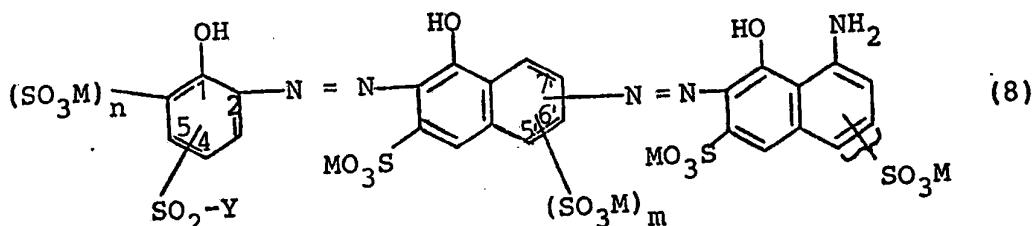
5



(in welcher X eine Gruppe der obengenannten und definierten Formel (2a), (2b) oder (2c) ist und beide Z die gleiche, obengenannte Bedeutung besitzen) oder mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid umgesetzt oder daß man

10

d) eine metallfreie Disazoverbindung der allgemeinen Formel (8)

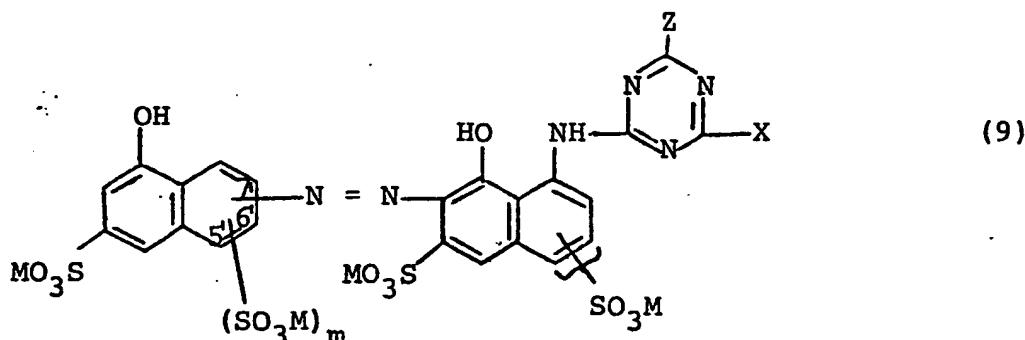


15

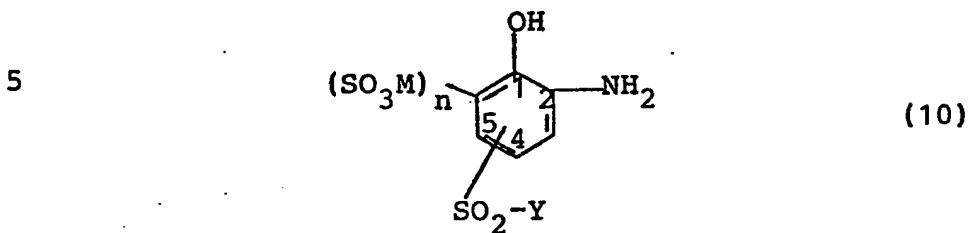
(in welcher M, Y, m und n die obengenannten Bedeutungen haben) mit einer Dihalogeno-s-triazinverbindung der oben genannten und definierten allgemeinen Formel (7) oder mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid umgesetzt und sodann mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt oder daß man

20 e) eine Azoverbindung der allgemeinen Formel (9)

- 8 - 19.

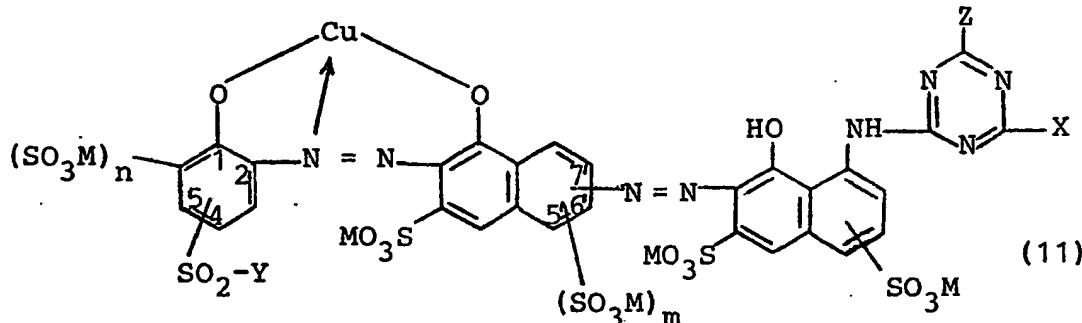


(in welcher M, m, X und Z die obengenannten Bedeutungen haben) mit der Diazoniumverbindung eines Aminophenols der allgemeinen Formel (10)



(in welcher Y und n die oben genannten Bedeutungen haben und die Gruppe $-SO_2-Y$ sich in 4- oder 5-Stellung befindet, falls n gleich Null ist, und sich in 4-Stellung befindet, falls n gleich 1 ist) kuppelt und die Disazo-
10 verbindung mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt, oder daß man

f) eine Kupferkomplex-Disazoverbindung der allgemeinen Formel (11)

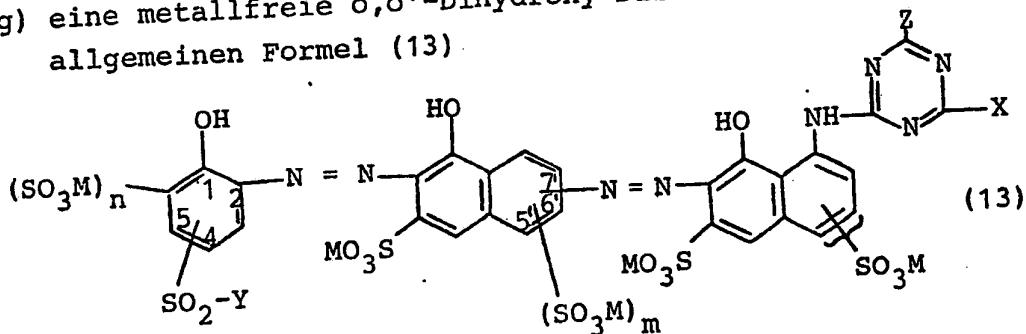


15 (in welcher M, m, n, Y und Z die obengenannten Bedeutungen haben und X für ein Chloratomen oder ein Bromatomen

steht und diese Verbindung beispielsweise nach den oben beschriebenen erfindungsgemäßen Varianten a) bis e) oder der nachstehend beschriebenen Variante g) hergestellt werden kann) mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (12)

$$H = X \quad (12)$$

10 g) eine metallfreie o,o' -Dihydroxy-Disazoverbindung der allgemeinen Formel (13).



(in welcher M, m, n, Y, X und Z die obengenannten Bedeutungen haben) mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt.

Die erfindungsgemäßen Umsetzungen können bezüglich ihrer Verfahrensbedingungen analog bekannten Verfahrensweisen durchgeführt werden. Solche Verfahrensweisen der Diazotierung und Kupplung und der Umsetzung von Aminoverbindungen mit Halogentriazinverbindungen sind allgemein bekannt; für die letztbenannte Kondensationsreaktion sei beispielsweise insbesondere auf die Europäischen Offenlegungsschriften 20 Nrs. 00 32 187. und 00 36 133 auf-
merksam gemacht. Ebenso erfolgt die Kupferkomplexbildung 25 der metallfreien o,o' -Dihydroxy-Azoverbindungen durch Umsetzung mit einem kupferabgebenden Mittel nach an und für sich bekannten Verfahrensweisen; diese sind beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften Nrs. 15 44 541 und 30 16 44 155 beschrieben.

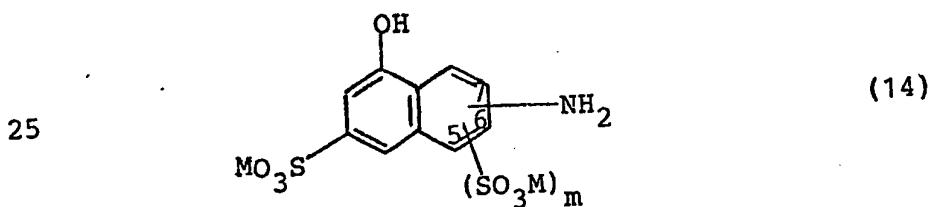
Kupferabgebende Mittel sind beispielsweise die Salze des zweiwertigen Kupfers, wie Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferacetat und Kupfercarbonat.

5 Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (4) können beispielsweise analog den Verfahrensweisen der deutschen Patentschrift 485 185 oder der oben beschriebenen Europäischen Offenlegungsschriften hergestellt werden. Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (6) lassen sich

10 beispielsweise gemäß den Verfahrensweisen der deutschen Offenlegungsschrift 1 544 541 synthetisieren. Die metallfreien Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (13) können aus den metallfreien Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (8) durch Umsetzung mit einer Dihalogeno-triazin-

15 Verbindung der oben genannten allgemeinen Formel (7) oder durch Umsetzung einer metallfreien Disazoverbindung der obigen allgemeinen Formel (8) mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid und anschließender zweiter Kondensationsreaktion mit einer Verbindung der obengenannten allgemeinen Formel (12)

20 hergestellt werden, oder sie sind über die erfindungsgemäße Verfahrensvariante b) erhältlich. Die als Ausgangsverbindung dienende Monoazoverbindung der allgemeinen Formel (9) kann beispielsweise durch Kupplung der Diazoniumverbindung der Aminonaphtholsulfonsäure der allgemeinen Formel (14)



(in welcher M und m die obengenannten Bedeutungen haben und die Stellung der Sulfogruppe und Aminogruppe wie in Formel (5) definiert ist) mit einer Verbindung der oben genannten und definierten allgemeinen Formel (4) hergestellt werden.

- 11 -
12.

Aminophenole der allgemeinen Formel (10), die als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen dienen können, sind beispielsweise 4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 4-(β -Thio-5 sulfatoäthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 4-Vinylsulfonyl-2-amino-phenol, 4-(β -Chloräthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 5-(β -Sulfato-4-(β -Phosphatoäthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 5-Vinylsulfonyl-2-amino-phenol, 5-(β -Thiosulfatoäthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 10 5-(β -Chloräthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 5-(β -Phosphato-äthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-2-amino-phenol-6-sulfonsäure, 4-(β -Thiosulfatoäthylsulfonyl)-2-amino-phenol-6-sulfonsäure und 4-Vinylsulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure.

15 Aminonaphtholsulfonsäure-Verbindungen der allgemeinen Formel (14), die als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen dienen können, sind 6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure, 7-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure, 20 6-Amino-1-naphthol-2,5-disulfonsäure und 7-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure.

Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel (4), die als Ausgangsverbindungen zur Synthese der erfindungsgemäßen 25 Kupferkomplex-Disazoverbindungen dienen können, sind die N-Acylamino-Verbindungen aus 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid oder mit den Dihalogeno-s-triazin-Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (7), wie beispielsweise 2,4-Dichlor-30 6-(4'-sulfoanilino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(3'-sulfoanilino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-amino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-methylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-äthylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-propylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-isopropylamino-1,3,5-triazin, 35 2,4-Dichlor-6-n-butylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6- β -methoxyäthylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-dimethyl-

23.

- 12 -

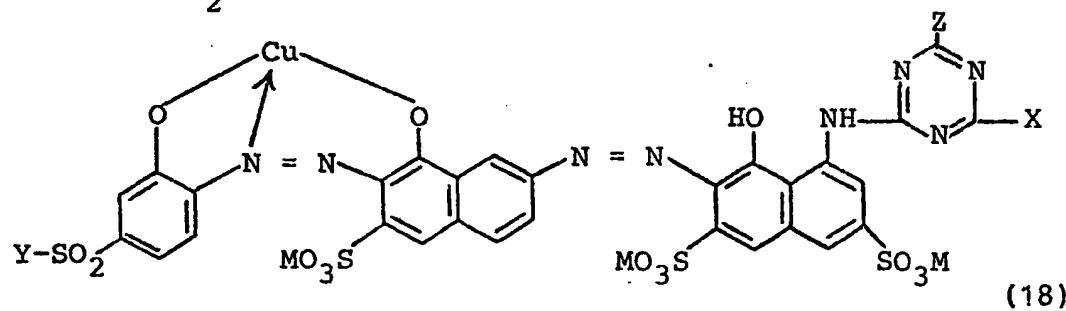
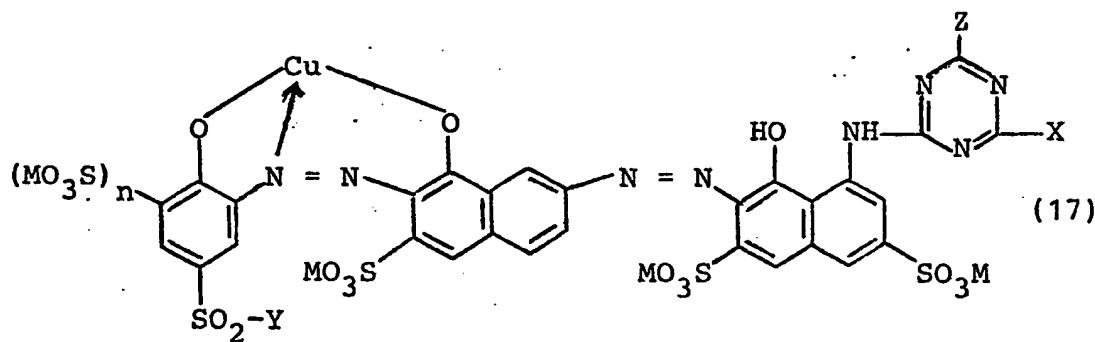
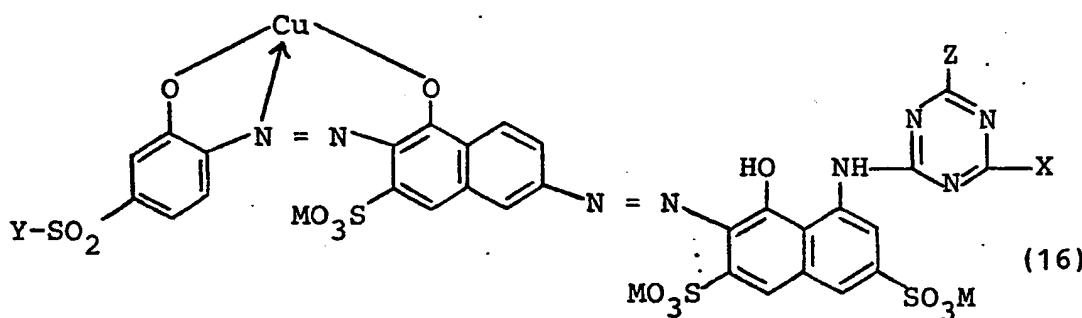
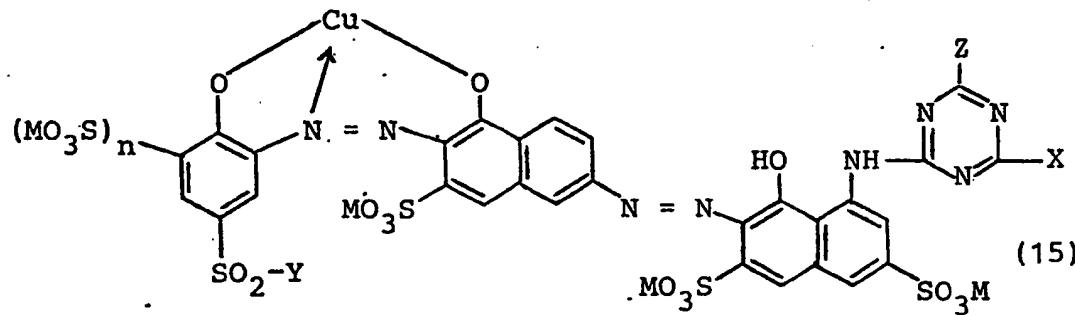
amino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-diäthylamino-1,3,5-
 triazin, 2,4-Dichlor-6-(N- β -sulfoäthyl-N-methyl-amino)-
 1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6- β -hydroxyäthylamino-1,3,5-
 triazin, 2,4-Dichlor-6- β -sulfatoäthylamino-1,3,5-triazin,
 5 2,4-Dichlor-6-cyclohexylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-
 6-morpholino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-piperidino-1,3,5-
 triazin, 2,6-Dichlor-6-piperazino-1,3,5-triazin, 2,6-Di-
 chlor-6-(N,N-di- β -hydroxyäthyl)-amino-1,3,5-triazin,
 2,6-Dichlor-6-phenylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-
 10 (N-methyl-N-phenyl-amino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-
 p-toluidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-o-toluidino- oder
 -m-toluidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-xylidino-1,3,5-
 triazin, 2,4-Dichlor-6-p-chloranilino-1,3,5-triazin,
 2,4-Dichlor-6-o-chloranilino- oder -m-chloranilino-1,3,5-
 15 triazin, 2,4-Dichlor-6-o-anisidino- oder -m-anisidino-
 1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-o-phenetidino- oder -m-phene-
 tidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-o-carboxy- oder
 -m-carboxyanilino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-o-methoxy-
 oder -m-methoxyphenoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-p-
 20 anisidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-p-phenetidino-1,3,5-
 triazin, 2,4-Dichlor-6-m- oder -p-(β -sulfatoäthylsulfonyl)-
 anilino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(2',4'- oder -2',5'-di-
 sulfoanilino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-N-sulfomethyl-
 anilino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(4'-methyl-2'-sulfo-
 25 anilino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-p-carboxy-anilino-
 1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(2'-carboxy-4'- oder -5'-sulfo)-
 anilino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(4'-sulfonaphthyl-1'-
 amino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(3',6'-disulfonaphthyl-
 1'-amino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(3',6',8'-trisulfo-
 naphthyl-1'-amino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-methoxy-
 30 1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-äthoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Di-
 chlor-6-propoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-isopropoxy-
 1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(β -methoxy-äthoxy)-1,3,5-
 triazin, 2,4-Dichlor-6-(β -äthoxy-äthoxy)-1,3,5-triazin,
 35 2,4-Dichlor-6-phenoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-m- oder
 -p-chlorphenoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-p-methoxy-

phenoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-m- oder p-sulfo-
phenoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-methylmercapto-1,3,5-
triazin, 2,4-Dichlor-6- β -hydroxyäthylmercapto-1,3,5-tria-
zin, 2,4-Dichlor-6-phenylmercapto-1,3,5-triazin und die
5 entsprechenden 2,4-Dibrom-triazin-Derivate.

Von den erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1) sind diejenigen bevorzugt, in denen Y die β -Thiosulfatoäthyl- und insbesondere die Vinylsulfonyl- oder β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe bedeutet, weiterhin diejenigen, in denen n für die Zahl 1 steht, ebenso diejenigen, in denen Z für ein Chloratom steht und weiterhin diejenigen, in denen in der endständigen Triazinylamino-naphtholsulfonsäure-Komponente 10 die eine Sulfogruppe meta-ständig zur acylierten Aminogruppe gebunden ist. Weiterhin sind diejenigen bevorzugt, in denen X eine Gruppe der allgemeinen Formel (2c) ist, in welcher R³ für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen steht, die durch eine Hydroxy- oder 15 Sulfogruppe substituiert sein kann, und in welcher R⁴, zu R³ gleich oder von R³ verschieden, ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die durch eine Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Methoxy- oder Äthoxygruppe substituiert sein kann, oder den Phenylrest bedeutet, der 20 25 durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Sulfo, Methoxy, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor und Carboxy substituiert sein kann oder durch eine β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe substituiert sein kann, oder den Naphthylrest bedeutet, der durch eine, zwei oder drei Sulfogruppen substituiert sein kann, wie beispielsweise die Toluidino-, Xyli- 30 35 dino-, Chlorphenylamino-, Methoxy- und Dimethoxy-phenylamino-, die Äthoxyphenylamino-, Sulfophenylamino-, 3-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-phenylamino-, 4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-phenylamino, die Disulfophenylamino, die Carboxyphenylamino-, die 2-Carboxy-5-phenylamino-, 2-Carboxy-4-sulfophenylamino-, 4-Sulfonaphthyl-(1)-amino-, 3,6-Disulfo-

naphthyl-(1)-amino- und 3,6,8-Trisulfonaphthyl-(1)-amino-Gruppen, sowie der Morpholinorest.

Hervorzuheben von den erfundungsgemäßen Kupferkomplexdisazo-
5 verbindungen sind weiterhin die Verbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln (15), (16), (17) und (18)



In diesen Formeln haben die Formelglieder M, Y, n, Z und X die obengenannten, insbesondere bevorzugten, Bedeutungen.

Als Einzelverbindungen können insbesondere die in den Beispielen 14 und 23 beschriebenen erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen hervorgehoben werden.

- 10 Die Abscheidung und Isolierung der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) aus den Syntheselösungen kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen, so beispielsweise durch Ausfällen aus dem Reaktionsmedium mittels Elektrolyten, wie beispielsweise
- 15 Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, oder durch Eindampfen der Reaktionslösung, beispielsweise durch Sprühtrocknung, wobei dieser Reaktionslösung eine Puffersubstanz, wie beispielsweise ein Gemisch aus Mono- und Dinatriumphosphat, zugefügt werden kann. Gegebenenfalls können diese Syntheselösungen auch, gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz und nach eventuellem Konzentrieren, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.
- 20
- 25 Die erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen besitzen wertvolle Farbstoffeigenschaften, die in Folge ihrer Reste des Vinylsulfontyps und des Halogenotriazinylrestes faserreaktive Eigenschaften aufweisen. Die neuen Verbindungen werden bevorzugt zum Färben (im allgemeinen Sinne, einschließlich des Bedruckens) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien aus Polyamid, oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber von diesen Materialien in Faserform verwendet. Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der Verbindungen
- 30
- 35

der allgemeinen Formel (1) zum Färben (im obigen Sinne) dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) als 5 Farbmittel eingesetzt wird. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Garnen, Wickelkörpern, Geweben und Gewirken.

- 10 Hydroxygruppenhaltige Materialien sind natürliche, regenerierte oder synthetische hydroxygruppenhaltige Materialien, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder Cellulose-regeneratmaterialien und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch 15 andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise 20 synthetische Polyamide, wie Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4, und Polyurethane, insbesondere in Form der Fasern, oder natürliche Polyamide, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide und Leder.

- 25 Die erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazofarbstoffe lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche Farbstoffe, insbesondere für faserreaktive Farbstoffe, bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren.

- 30 So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls unter Zugabe von neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, sehr 35 gute Farbausbeuten sowie einen ausgezeichneten Farbaufbau. Man färbt bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zu 120°C unter Druck, gege-

benenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln, im wäßrigen Bad. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbe-temperatur erwärmt und den

5 Färbeprozeß bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen des Farbstoffes beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gewünschtenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

10 Nach dem Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu 60°C , durch Dämpfen oder durch Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

15 Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig - beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen

20 bei $100 - 103^{\circ}\text{C}$, - oder zweiphasig - beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer Druckfarbe, anschließender Fixierung entweder durch Hindurchführen durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen

25 Klotzflotte und anschließendem Verweilen oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze des behandelten Materials, - durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen

30 nur wenig abhängig. Sowohl in der Färberei als auch in der Druckerei sind die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen erhaltenen Fixiergrade sehr hoch.

Neben dem üblichen Wasserdampf von $100 - 103^{\circ}\text{C}$ kann auch

35 überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden. Bei der Fixierung mittels Trocken-

hitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 - 200°C. Die säurebindenden und die Fixierung der erfindungsgemäßen Verbindungen auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasser-

- 5 lösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls Erdalkalimetalle von anorganischen und organischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen. Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder 10 organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natrium-15 dihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Wasserglas und Trinatriumphosphat.

Durch die Behandlung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit den säurebindenden Mitteln, gegebenenfalls unter Wärme-20 einwirkung, werden diese chemisch an die Cellulosefaser gebunden. Insbesondere die Cellulosefärbungen zeigen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten Anteilen ausgezeichnete Naßechtheiten.

- 25 Für das coloristische Verhalten der erfindungsgemäßen Verbindungen ist besonders hervorzuheben, daß sie sich durch gute Stabilität in Druckpasten und Klotzflotten, auch in Anwesenheit von Alkali, durch ein sehr gutes Ziehvermögen aus langer Flotte, durch guten Farbaufbau nach üblichen 30 Färbe- und Druckverfahren, durch eine gleiche Farbtiefe beim Färben von Baumwolle und Regeneratcellulosefasern, durch egales Warenbild der mit ihnen hergestellten Färbungen und Drucke und ebenfalls durch einen gleichmäßigen Ausfall der Färbungen aus langer Flotte bei Zugabe verschiedener Mengen an Elektrolyten auszeichnen. Nicht fixierte 35 Farbstoffanteile lassen sich leicht auswaschen.

Die Färbungen auf Polyurethanfasern und Polyamidfasern werden üblicherweise aus saurem Milieu ausgeführt. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder 5 Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erzielen. Zwecks Erreichung einer guten Egalität der Färbung empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von 10 Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Amino-benzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfosäure und/oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Äthylenoxyd. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer Temperatur von etwa 40°C in das zuerst schwach alkalisch eingestellte Bad 15 eingebbracht, einige Zeit darin bewegt, das Färbebad auf einen schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsauren pH-Wert eingestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 100°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Temperaturen bis 120°C unter Druck 20 ausgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen zeichnen sich durch einen hohen Fixiergrad bei dem Färben und Bedrucken von Fasermaterialien aus. Dies ist in der 25 Praxis aus wirtschaftlichen, energetischen und ökologischen Gründen von großem Nutzen, da die bessere Ausnutzung des angebotenen Farbstoffes gleichbedeutend ist mit einer energiesparenden, leichteren Auswaschbarkeit des verringerten, nicht fixierten Farbstoffanteiles und geringerer Abwasserbelastung.

Die mit den Kupferkomplex-Disazoverbindungen der Formel (1) hergestellten Färbungen und Drucke zeichnen sich durch klare Nuancen aus. Insbesondere die Färbungen und Drucke auf 35 Cellulosefasermaterialien besitzen, wie bereits erwähnt, eine hohe Farbstärke, darüber hinaus eine gute bis sehr

~~- 20-31.~~

gute Lichtechnik und sehr gute Naßechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Walk-, Wasser-, Seewasser- und Schweißechtheiten, des Weiteren eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit.

5

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säuren angegeben; im allgemeinen werden sie in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze hergestellt

10 und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

- 21 - 32.

Beispiel 1

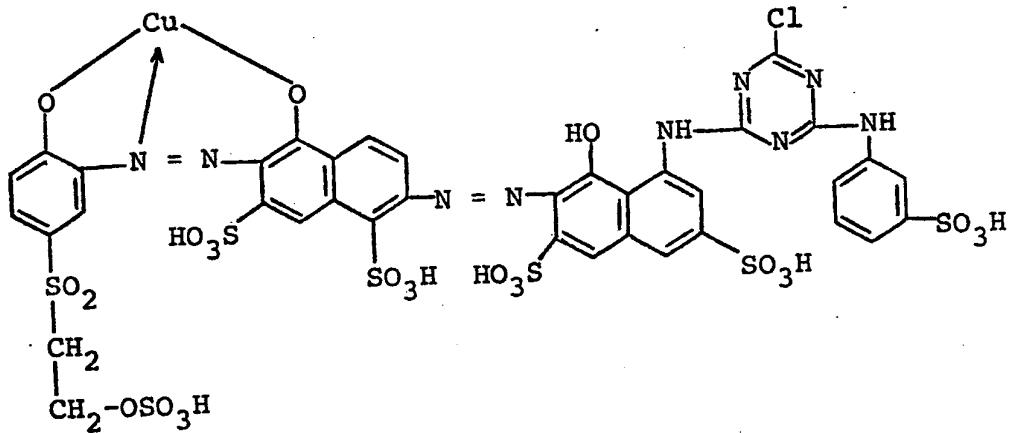
a) 14,9 Teile 4- β -Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol werden in einem Gemisch aus 50 Teilen Wasser und 25 Teilen Eis suspendiert und durch Zugabe von 3,3 Teilen Natriumcarbonat gelöst; 10,3 Volumenteile einer wäßrigen 5n-Natriumnitritlösung werden zugegeben, und das Ganze wird auf ein Gemisch von 13 Volumenteilen einer 31%igen wäßrigen Salzsäure und 100 Teilen Eis unter Röhren laufen lassen, wobei die Temperatur bei 0 bis 5°C gehalten wird. Es wird 30 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt; danach wird der pH mit Natriumbicarbonat auf einen Wert von 5,8 bis 6,2 gestellt. 16 Teile 6-Amino-1-naphthol-3,5-disulfonsäure werden unter Röhren eingetragen, der pH wird auf einen Wert von 6,8 eingestellt und die Kupplungsreaktion bei einer Temperatur zwischen 45 und 50°C und unter Konstanthaltung des angegebenen pH-Wertes unter Röhren während einiger Stunden weiter und zu Ende geführt. Sodann werden 11,5 Volumenteile einer wäßrigen 5n-Natriumnitritlösung hinzugegeben und das Gemisch wird in ein Gemisch aus 15 Volumenteilen einer 31 %igen wäßrigen Salzsäure und 300 Teilen Eis eingerührt. Man röhrt noch 60 Minuten bei 0 bis 5°C weiter, zerstört, wie üblich, einen Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure und stellt mit Natriumbicarbonat einen pH-Wert von 6 ein.

b) Getrennt hiervon wird folgende Reaktionslösung hergestellt: 16 Teile 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure werden unter Röhren in 150 Teilen Wasser von etwa 10°C suspendiert. 9,7 Teile 2,4,6-Trichlor-s-triazin werden bei einer Temperatur zwischen 10 und 14°C eingerührt, und der Ansatz zwei Stunden bei einem pH-Wert zwischen 2 bis 2,5 (der durch Natriumbicarbonat gehalten wird) weitergerührt, anschließend geklärt und in eine Lösung von 8,65 Teilen Anilin-3-sulfonsäure in 75 Teilen Wasser und

25 Volumenteilen einer wäßrigen 2n-Natronlauge eingegossen. Man röhrt diesen Ansatz bei einer Temperatur zwischen 55 und 60°C sechs Stunden bei einem pH-Wert zwischen 4 und 4,5 weiter.

5

c) Die unter a) hergestellte Diazoniumsalzlösung der Aminoazoverbindung und die unter b) hergestellte Lösung des zweifachen Kondensationsproduktes werden bei einer Temperatur von etwa 10°C vereinigt und bei 8 bis 10°C und einem pH-Wert von 5,5 noch mehrere Stunden bis zur Beendigung der Kupplungsreaktion weitergeführt. Sodann gibt man 12,5 Teile kristallisiertes Kupfersulfat und 8,5 Teile kristallisiertes Natriumacetat hinzu, röhrt bei 55 bis 60°C 90 Minuten bei einem pH-Wert zwischen 4,7 und 5,0. Man klärt diese Lösung der Disazoverbindung mittels 5 Teilen Kieselgur und Filtration und fällt die erfindungsgemäße Disazoverbindung durch Zugabe von etwa 380 Teilen Kaliumchlorid aus. Nach Abfiltration, Trocknen und Vermahlen erhält man ein blauschwarzes Pulver, das das Alkalimetallsalz, vorwiegend Kaliumsalz, der Kupferkomplex-Disazoverbindung der Formel



25

enthält. Diese zeigt sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färbt die in der Beschreibung genannten Materialien, wie beispielsweise Baumwolle, nach den in der Technik üblichen Anwendungsmethoden, insbesondere

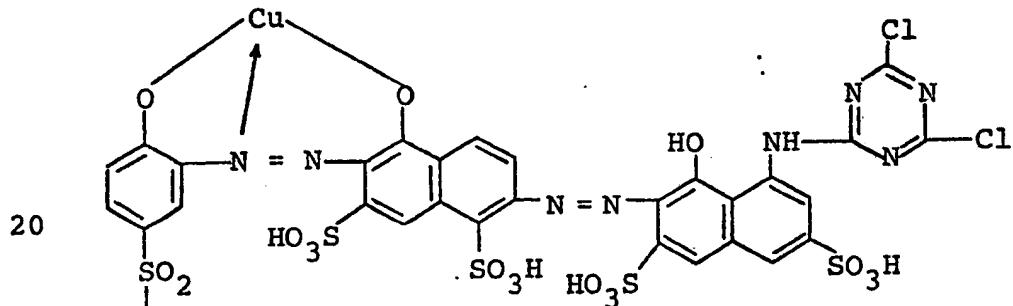
nach den für faserreaktive*) Applikations- und Fixierverfahren in der Färberei und im Druck, in farbstarken, dunkelblauen Nuancen mit sehr guten Echtheiten, von denen insbesondere die Licht-, Wasch-, Wasser- und Schweißechtheiten sowie die Chlorbadewasserechtheit hervorgehoben werden können.

5 *) Farbstoffe üblichen

10 Beispiel 2

Man verfährt zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindung gemäß der Verfahrensweise des Beispiele 1, ersetzt jedoch die im Beispiel 1b beschriebene Lösung durch die Lösung des primären Kondensationsproduktes 15 von 2,4,6-Trichlor-s-triazin und 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in äquivalenter Menge.

Man erhält das entsprechende Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel



Wasser-, Wasch- und Schweißechtheiten hervorgehoben werden können, liefert.

Beispiele 3 bis 66

5 Die in den nachfolgenden Tabellenbeispielen durch ihre Ausgangskomponenten (einem Aminophenol entsprechend der allgemeinen Formel (10) als Diazokomponente, einer Aminonaphtholsulfonsäure entsprechend der allgemeinen Formel (14) als kupplungsfähige und diazotierbare Mittelkomponente und

10 einer 1-(Halogentriazinylamino)-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure entsprechend der allgemeinen Formel (4) als endständige Kupplungskomponente) charakterisierten erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen lassen sich ebenfalls in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise

15 gemäß der im Beispiel 1 angegebenen Verfahrensweise durch Umsetzung dieser Ausgangsverbindungen und anschließende Kupferung mit einer kupferabgebenden Verbindung, herstellen. Diese erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und liefern Färbungen und Drucke auf den in der Beschreibung genannten Fasermaterialien, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixiermethoden, mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften und Echtheiten in

20 der in dem jeweiligen Tabellenbeispiel angegebenen Nuance auf beispielsweise Baumwolle.

Diese Ausgangsverbindungen sind in Form der freien Säure genannt; sie können als solche, ebenso auch in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder

25 Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

Bsp.	Aminophenol entspr. Formel (10)	Aminonaphtholsulfonsäure entspr. Formel (14)	Nuance auf Bäumwolle	Halogentriazinylamino- naphthol entspr. Formel (4)	Nuance auf Bäumwolle
3	4- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	6-Amino-1-naphthol-3- sulfonsäure	dunkelblau	1-(4',6'-Dichlor-s-triazin- 2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8- naphthol	dunkelblau
4	5- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	dito	dito	dito	dunkelblau
5	4- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dito	dunkelblau
6	4-Vinylsulfonyl-2- amino-phenol	dito	dito	dito	dunkelblau
7	5-Vinylsulfonyl-2- amino-phenol	dito	dito	dito	dunkelblau
8	4-Vinylsulfonyl-2- amino-phenol-6- sulfonsäure	dito	dito	dito	dunkelblau
9	4- β -Thiosulfato- äthylsulfonyl-2- amino-phenol	dito	dito	dito	dunkelblau
10	5- β -Thiosulfato- äthylsulfonyl-2- amino-phenol	dito	dito	dito	dunkelblau
11	4- β -Thiosulfato- äthylsulfonyl-2- amino-phenol-6- sulfonsäure	dito	dito	1-/-4'-Chlor-6'-(3"-sulfo- phenylamino)-s-triazin-2'-yl-7- amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
12	4- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	dito			

3202120

Bsp.	Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
13	5- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1- β '-4'-Chlor-6'-(3"-sulfo-phenylamino)-s-triazin-2'-y1-7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
14	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dunkelblau	
15	4- β -Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-(4'-Chlor-6'-amino-s-triazin-2'-y1)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
16	5- β -Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	dunkelblau	
17	4- β -Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dunkelblau	
18	4- β -Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	1- β '-4'-Chlor-6'-(3"- β -sulfato-äthylsulfonyl-phenylamino)-s-triazin-2'-y1-7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	marineblau
19	5- β -Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	marineblau
20	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	marineblau
21	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	1- β '-4'-Chlor-6'-(4"- β -sulfato-äthylsulfonyl-phenylamino)-s-triazin-2'-y1-7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	marineblau
22	5- β -Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	marineblau

Bsp.	Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
23	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1-/4'-Chlor-6'-(4"- β -sulfato-äthylsulfonyl-phenylamino)-s-triazin-2'-yl- ₇ -amino-3,6-disulfo-8-naphthol	marineblau
24	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-/4'-Chlor-6'-(N-methyl-N-phenyl-amino)-s-triazin-2'-yl- ₇ -amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
25	5- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
26	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
27	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-/4'-Chlor-6'-(4"-sulfophenyl-amino)-s-triazin-2'-yl- ₇ -amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
28	5- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
29	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
30	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-(4'-Chlor-6'-äthylamino-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
31	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
32	4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-/4'-Chlor-6'-(N-methyl-N- β -sulfoäthyl-amino)-s-triazin-2'-yl- ₇ -amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau

Bsp. Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
33 5- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	6-Amino-1-naphthol- 3-sulfonsäure	1- β -4'-Chlor-6'-(N-methyl-N- β -sul- fatoäthyl-amino)-triazin-2'-yl- amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
34 4- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
35 4- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	dito	1- β -4'-Chlor-6'-(β -sulfatoäthyl)- amino-triazin-2'-yl- disulfo-8-naphthol	dunkelblau
36 5- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	dito	dito	dunkelblau
37 4- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol-6-sulfonsäure	dito	1-(4',6'-Dibrom-triazin-2'-yl)- amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blau
38 4- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	dito	1- β -4'-Brom-6'-(N-methyl-N- β -sul- fatoäthyl-amino)-triazin-2'-yl- amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
39	dito	1-(4'-Chlor-6'-(β -sulfatoäthylamino- triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo- 8-naphthol	dunkelblau
40	dito	dito	dunkelblau
41	5- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	dito	dunkelblau
42	4- β -Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol-6-sulfonsäure	dito	dunkelblau

Bsp. Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
43 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1-/-4'-Chlor-6'-(3"-methyl-phenyl-amino)-triazin-2'-y1_7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
44 5- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
45 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
46 dito	7-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	dito	rotstichig blau
47 dito	dito	1-/-4'-Chlor-6'-(3"-sulfo-phenyl-amino)-triazin-2'-y1_7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	rotstichig blau
48 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	rotstichig blau
49 5- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	rotstichig blau
50 dito	7-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure	dito	blau
51 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	blau
52 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	blau
53 5- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	6-Amino-1-naphthol-3,5-disulfonsäure	dito	dunkelblau

3202120

Bsp. Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
54 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	6-Amino-1-naphthol-3,5-disulfonsäure	1- β -4'-Chlor-6'-(3"-sulfo-phenyl-amino)-triazin-2'-y1_7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
55 dito	dito	1- β -4'-Chlor-6'-(N-methyl-N-phenyl-amino)-triazin-2'-y1_7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
56 5- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
57 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
58 dito	dito	1-(4'-Chlor-6'-amino-triazin-2'-y1)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
59 5- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
60 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
61 dito	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1- β -4'-Chlor-6'-(3"-sulfo-phenyl-amino)-triazin-2'-y1_7-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
62 5- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
63 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau

Bsp. Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
64 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1-(4'-Chlor-6'-amino-triazin-2'-yl)-4,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
65 5- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
66 4- β -Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau

Beispiel 67

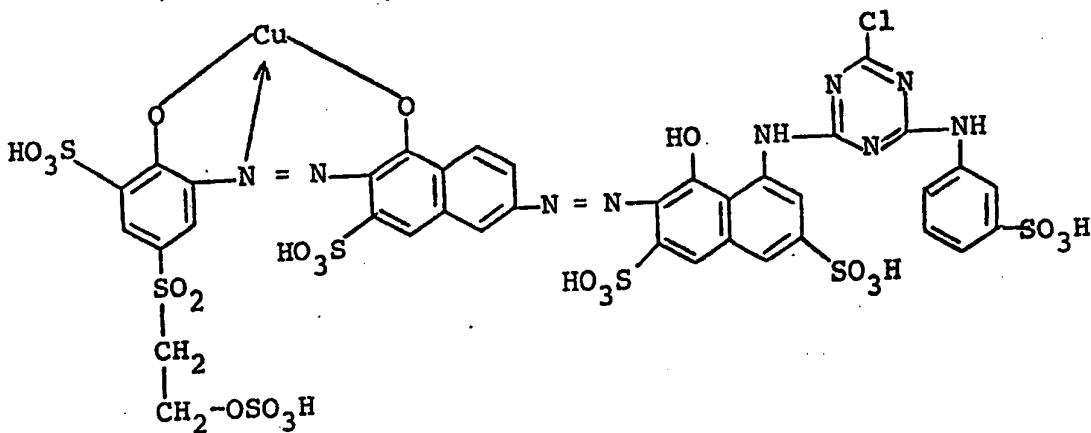
a) Ein Gemisch aus einer Lösung von 68,9 Teilen der Kupferkomplexverbindung der 1-Hydroxy-6-amino-2- $\text{--}^{\text{--}}$ (2'-hydroxy-5'- β -sulfatoäthylsulfonyl-phenyl)-azo-7-naphthalin-3,3'-disulfonsäure*) und 22 Volumenteilen einer wäßrigen 5n-Natriumnitritlösung mit einer Temperatur von 5 bis 10°C wird unter Rühren in ein Gemisch aus 30 Volumenteilen einer 31 %igen Salzsäure und 500 Teilen Eis eingeschüttet; hierbei wird die Temperatur bei 5 bis 10°C gehalten. Es wird noch 60 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt und anschließend überschüssige salpetrige Säure, wie üblich, mit wenig Amidosulfonsäure zerstört. Mittels Natriumbicarbonat wird ein pH-Wert von 5,9 bis 10 6,1 eingestellt.

15 *) in 350 Teilen Wasser

b) Getrennt hiervon wird die im Beispiel 1 b) beschriebene Lösung des sekundären Kondensationsproduktes aus 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Cyanurchlorid und Anilin-3-sulfonsäure in einem doppelten Ansatz hergestellt.

20 c) Die hier unter a) hergestellte Lösung des Diazoniumsalzes der Kupferkomplex-Azoverbindung und die unter b) hergestellte Lösung des sekundären Kondensationsproduktes werden bei einer Temperatur von etwa 10°C vereinigt. Man röhrt das Reaktionsgemisch bei einem pH von 5,8 bis 25 6,3 und einer Temperatur zwischen 8 und 10°C noch mehrere Stunden bis zur Beendigung der Kupplungsreaktion weiter. Sodann setzt man 10 Teile Kieselgur hinzu, filtriert die Lösung bei 55 bis 60°C und fällt aus dem Filtrat die erfindungsgemäße Verbindung mittels Kaliumchlorid aus, 30 filtriert sie ab, trocknet sie und mahlt sie. Es wird ein schwarzes Pulver erhalten, das neben Elektrolytsalzen das Alkalimetallsalz, vorwiegend Kaliumsalz, der Verbindung der Formel

35



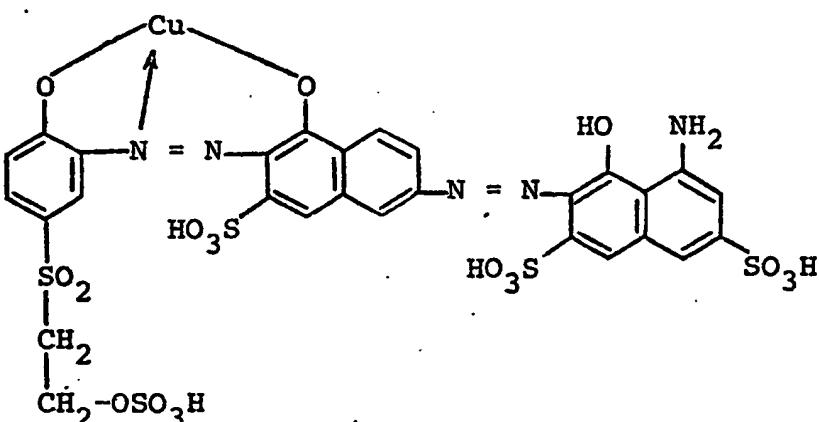
enthält. Sie zeigt sehr gute Farbstoffeigenschaften und liefert nach den in der Technik für - insbesondere faser-reaktive - Farbstoffe üblichen Anwendungs- und Fixiermethoden auf den in der Beschreibung genannten Materialien, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, wie Baumwolle, farbstarke dunkelblaue Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheiten, von denen insbesondere die Licht-, Wasch-, Wasser-, Schweiß-, Reib-, Bügel- und Lösungsmittelechtheiten hervorgehoben werden können.

Diese erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung ist mit der im Beispiel 14 beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindung identisch. Die als Ausgangsverbindung dienende, anfangs unter a) erwähnte Kupferkomplex-Monoazoverbindung kann nach der in der deutschen Patent-
15 schrift 2 049 664 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt werden.

20

Beispiel 68

a) 93,8 Teile der Kupferkomplex-Disazoverbindung der Formel

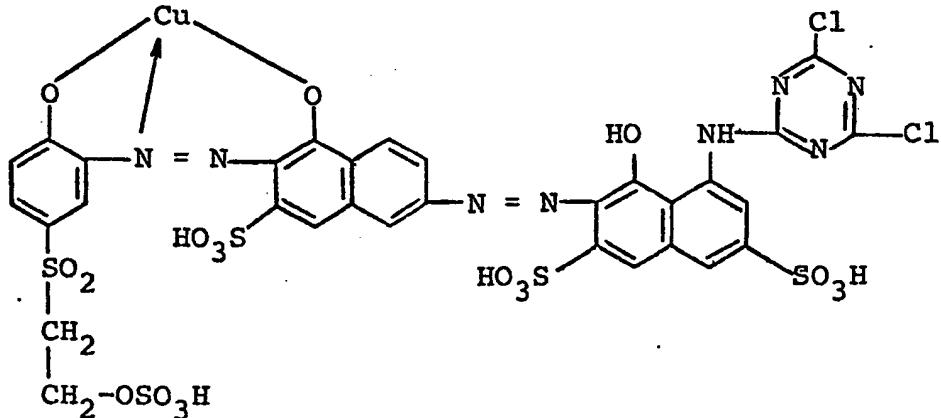


(die analog dem Beispiel 1 der deutschen Auslegeschrift 1 644 155 hergestellt werden kann, wobei man anstelle der 39,7 Teile 1-Acetylamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure 31,9 Teile 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure einsetzt), in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes, werden in 1000 Teilen Wasser bei 50°C gelöst. Die Lösung wird auf einen pH-Wert von 3,0 bis 3,5 eingestellt und sodann auf 5 bis 10°C abgekühlt. Man gibt eine Lösung von 19,5 Teilen Cyanurchlorid in 100 Volumenteilen Aceton unter Konstanthaltung des pH-Wertes mittels Natriumbicarbonat langsam hinzu.

b) Nach beendeter Kondensationsreaktion wird die Lösung mit Dinatriumhydrogenphosphat auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt und sprühgetrocknet.

Man erhält ein schwarzes Pulver, das neben Elektrolytsalzen das Alkalimetallsalz, wie Natriumsalz, der Verbindung der Formel

20



enthält. Diese besitzt sehr gute faserreaktive Farbstoff-eigenschaften und liefert auf den in der Beschreibung genannten Fasermaterialien, wie insbesondere Cellulosefaser-materialien, nach den in der Technik für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färbe- und Druckverfahren farbstarke dunkelblaue Färbungen und Drucke, die sehr gute Echtheiten, wie insbesondere Licht-, Wasch-, Wasser-, Lösungsmittel-, Reib- und Bügelechtheiten, besitzen.

10

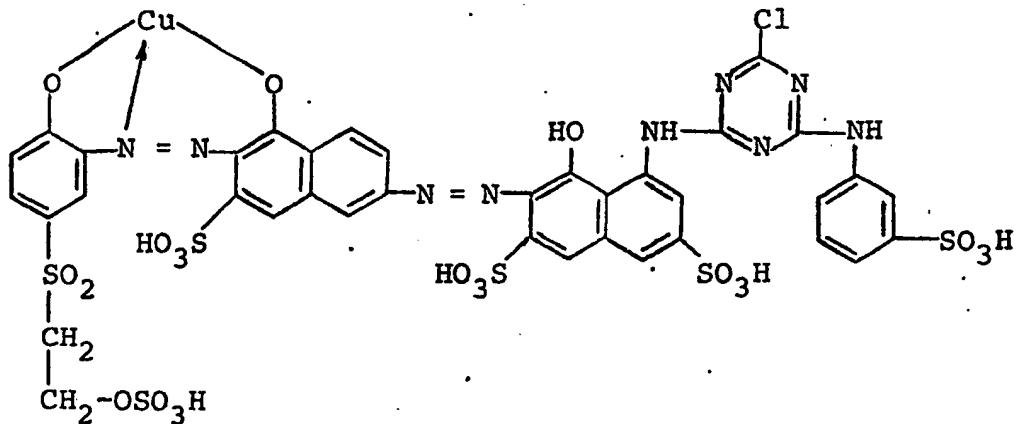
Diese erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung ist mit der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispiels 3 identisch.

15

Beispiel 69

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindung verfährt man gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 68 a) und gibt nach beendeter Kondensationsreaktion 17,3 Teile Anilin-3-sulfonsäure hinzu und führt die zweite Kondensationsreaktion bei einer Temperatur von 50°C und einem pH-Wert von 5,5 bis 6,0 einige Stunden fort. Anschließend wird die erfindungsgemäße Verbindung durch Sprühtrocknung isoliert.

20 Man erhält ein schwarzes Pulver, das neben Elektrolytsalzen das Alkalimetallsalz, wie Natriumsalz, der Verbindung der Formel

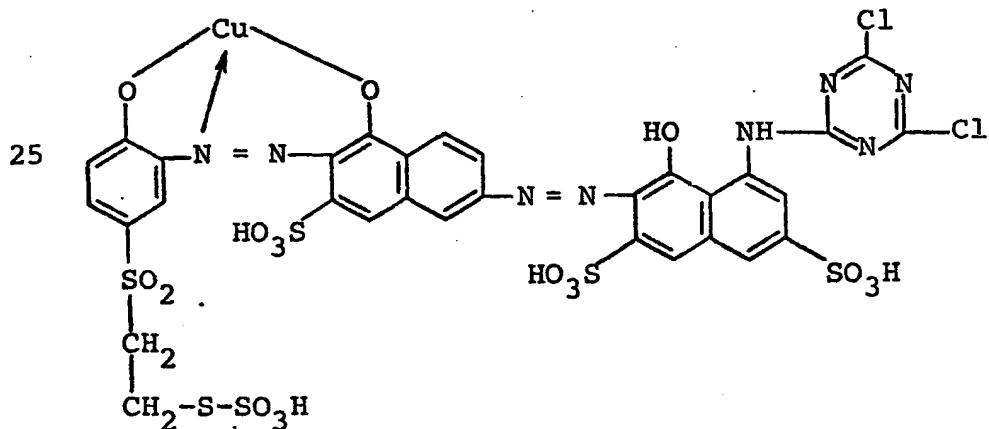


enthält. Diese erfindungsgemäße Verbindung zeigt ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und liefert auf den in der Beschreibung genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, nach den in der Technik 5 für faserreaktive Farbstoffe üblichen Druck- und Färbeverfahren farbstarke dunkelblaue Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheiten, wie insbesondere einer sehr guten Licht-, Wasch-, Wasser-, Lösungsmittel- und Reibechtheit.

10 Diese erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung ist mit der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispiele 12 identisch.

Beispiel 70

15 Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindung verfährt man gemäß der Verfahrensweise des Beispiele 68, setzt jedoch anstelle der dort verwendeten Kupferkomplex-Disazoverbindung mit der β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe als Ausgangsverbindung 95,4 Teile der entsprechenden β -Thiosulfatoäthyl-Verbindung ein, die gemäß der im Beispiel 8 der deutschen Offenlegungsschrift 1 544 541 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt werden kann. Man erhält das Alkalimetallsalz, wie Natriumsalz, der Verbindung der Formel



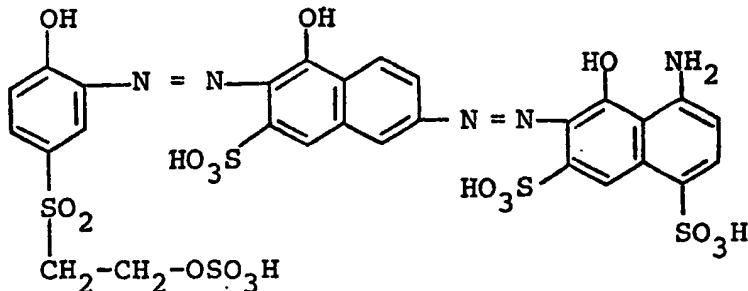
die ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften besitzt und nach den in der Technik üblichen Färbe-

weisen farbstarke, dunkelblaue Färbungen und Drucke mit den für den Farbstoff des Beispiele 68 angegebenen guten Echtheiten liefert.

Diese erfindungsgemäße Thiosulfatoäthylsulfonyl-Verbindung
5 ist mit der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispiele 9
identisch.

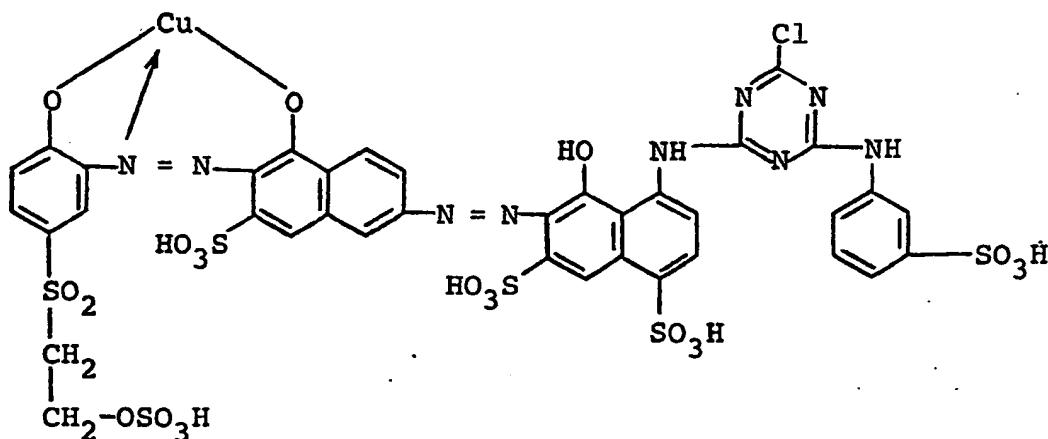
Beispiel 71

Eine Lösung von 87,7 Teilen der metallfreien Disazoverbin-
10 dung der Formel



(die analog der Verfahrenweise des Beispiele 1a)-c) der
deutschen Offenlegungsschrift 1 544 541 hergestellt werden
kann, wobei man anstelle der 50 Teile 1-Amino-8-naphthol-
15 2,4-disulfonsäure 50 Teile 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfon-
säure einsetzt) in 900 Teilen Wasser wird bei einem pH-Wert
von 6 bis 6,5 und bei einer Temperatur zwischen 50 und 55°C
mit dem primären Kondensationsprodukt aus 18,4 Teilen Cya-
nurchlorid und 17,3 Teilen Anilin-3-sulfonsäure versetzt.

20 Die Reaktion wird bei dem angegebenen pH-Wert und der ange-
gebenen Temperatur bis zum Abschluß der Kondensation weiter-
geföhrt. Danach werden 25 Teile kristallisiertes Kupfersul-
fat und 20 Teile kristallisiertes Natriumacetat zugegeben
25 und der pH-Wert noch eine Stunde bei 5,5 bis 6,5 gehalten.
Die erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung wird
sodann mittels Natriumchlorid ausgesalzen. Sie besitzt, in
Form der freien Säure geschrieben, die Formel



und liefert wegen ihrer sehr guten faserreaktiven Farbstoff-eigenschaften auf den in der Beschreibung genannten Faser-materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien,

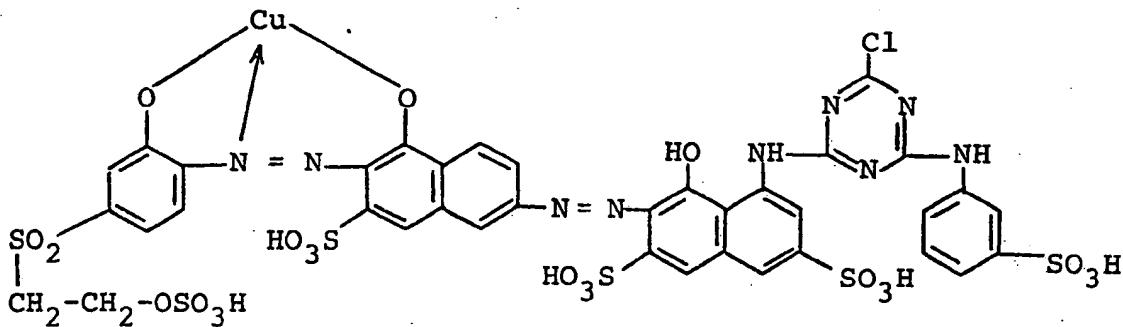
5 nach den in der Technik üblichen Anwendungsmethoden farb-starke, dunkelblaue Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Sie ist mit der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispie-
10 les 63 identisch.

Beispiel 72

80,2 Teile einer Monoazoverbindung, die durch alkalische Kupplung von diazotierter 6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure
15 mit 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure erhalten wird, wird als Trinatriumsalz in 900 Teilen Wasser bei 50 bis 60°C gelöst. Die Lösung wird auf einen pH-Wert von 5,5 bis 6,0 eingestellt. Man gibt das primäre Kondensationsprodukt aus 18,4 Teilen Cyanurchlorid und 17,3 Teilen Anilin-3-sul-
20 fonsäure hinzu und setzt die Reaktion zum sekundären Kon-densationsprodukt bei diesem pH-Wert (unter Zugabe von Natriumbicarbonat) und bei dieser Temperatur fort. Nach Beendigung der Reaktion gibt man zu diesem Ansatz Eis, bis eine Temperatur von 15 bis 20°C erhalten wird. Sodann setzt 25 man eine auf übliche Weise aus 29,7 Teilen 5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol durch Diazotierung in saurer Lösung und anschließende Neutralisation erhaltene Diazonium-

salzlösung hinzu und führt die Kupplungsreaktion bei einem pH-Wert von 6,0 bis 6,5 und bei etwa 20°C durch. Nach beendeter Kupplung wird mit wenig Essigsäure ein pH-Wert von 5,1 eingestellt; 25 Teile kristallisiertes Kupfersulfat und 5 25 Teile kristallisiertes Natriumacetat werden zugegeben. Es wird noch 3 Stunden bei 60 bis 70°C weitergerührt, die erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung mit Natriumchlorid ausgefällt, abgesaugt, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein schwarzes elektrolythaltiges Pulver mit dem 10 Natriumsalz der Verbindung der Formel



die ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften besitzt und gemäß den in der Beschreibung angegebenen Anwendungs- und Fixiermethoden farbstarke, dunkelblaue 15 Färbungen und Drucke mit guten Echtheiten liefert. Diese erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung ist mit der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispiels 13 identisch.